

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

| | | |
|--|----|---|
| (51) Международная классификация изобретения 4: C25D 15/00 | AI | (21) Номер международной публикации: WO 89/07668 (22) Дата международной публикации: 24 августа 1989 (24.08.89) |
| <p>(21) Номер международной заявки: PCT/SU88/00230</p> <p>(22) Дата международной подачи: 21 ноября 1988 (21.11.88)</p> <p>(31) Номер приоритетной заявки: 4382417/40</p> <p>(32) Дата приоритета: 11 февраля 1988 (11.02.88)</p> <p>(33) Страна приоритета: SU</p> <p>(71)(72) Заявители и изобретатели: ШЕБАЛИН Александр Иванович [SU/SU]; Бийск 659302, Алтайский край, ул. Прибыткова, д. 1, кв. 24 (SU) [SHEBALIN, Alexandr Ivanovich, Biisk (SU)]. ГУБАРЕВИЧ Валерий Донатьевич [SU/SU]; Бийск 659322, Алтайский край, ул. Декабристов, д. 10/1, кв. 69 (SU) [GUBAREVICH, Valery Donatievich, Biisk (SU)]. ПРИВАЛКО Юрий Николаевич [SU/SU]; Бийск 659322, Алтайский край, ул. Радищева, д. 30, кв. 11 (SU) [PRIVALKO, Jury Nikolaevich, Biisk (SU)]. БРЫЛЯКОВ Петр Михайлович [SU/SU]; Бийск 659322, Алтайский край, ул. Декабристов, д. 10/1, кв. 24 (SU) [BRYLYAKOV, Petr Mikhailovich, Biisk (SU)]. БЕСЕДИН Василий Иванович [SU/SU]; Бийск 659322, Алтайский край, ул. Декабристов, д. 13, кв. 324 (SU) [BESEDIN, Vasily Ivanovich, Biisk (SU)]. САКОВИЧ Геннадий Викторович [SU/SU]; Бийск 659322, Алтайский край, ул. Радищева, д. 2/2, кв. 35 (SU) [SAKOVICH, Gennady Viktorovich, Biisk (SU)].</p> | | <p>Бийск (SU)]. ЧЕРЕМИСИН Александр Яковлевич [SU/SU]; Бийск 659305, Алтайский край, ул. Ударная, д. 29, кв. 114 (SU) [CHEREMISIN, Alexandr Yakovlevich, Biisk (SU)]. КОТОВ Александр Николаевич [SU/SU]; Бийск 659300, Алтайский край, ул. Стахановская, д. 9; кв. 23 (SU) [KOTOV, Alexandr Nikolaevich, Biisk (SU)]. КОЗЛОВСКИЙ Станислав Алексеевич [SU/SU]; Москва 115561, Шипиловский проезд, д. 63, корп. 1, кв. 33 (SU) [KOZLOVSKY, Stanislav Alexeevich, Moscow (SU)]. АЛЪТШУЛЕР Наум Борисович [SU/SU]; Мытищи 141014, Московская обл., ул. 1 Крестьянская, д. 1, корп. 2, кв. 55 (SU) [ALTSHULER, Naum Borisovich, Mytisch (SU)].</p> <p>(74) Агент: ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА СССР; Москва 103735, ул. Куйбышева, д. 5/2 (SU) [THE USSR CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY, Moscow (SU)].</p> <p>(81) Указанные государства: AT (европейский патент), AU, BE (европейский патент), CH (европейский патент), DE (европейский патент), DK, FI, FR (европейский патент), GB (европейский патент), HU, IT (европейский патент), JP, LU (европейский патент), NL (европейский патент), NO, RO, SE (европейский патент), US</p> <p>Опубликована С отчетом о международном поиске</p> |
| <p>(54) Title: METHOD OF OBTAINING COMPOSITE CHROMIUM-BASED COATINGS</p> <p>(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A method of obtaining composite chromium-based coatings consists in the electrochemical deposition from a chromizing electrolyte containing colloidal cluster diamond particles measuring 0.001-0.01 microns at a concentration of 5-40 g/l.</p> | | |

(57) Реферат:

- 5 Способ получения композиционных покрытий на основе хрома состоит в электрохимическом осаждении из электролита хромирования, содержащего коллоидные кластерные частицы алмаза размером 0,001-0,01 мкм в количестве 5-40 г/л.

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ:

| | | | | | |
|----|----------------------------------|----|--|----|---------------------------|
| AT | Австрия | FR | Франция | ML | Мали |
| AU | Австралия | GA | Габон | MR | Мавритания |
| BB | Барбадос | GB | Великобритания | MW | Малави |
| BE | Бельгия | HU | Венгрия | NL | Нидерланды |
| BG | Болгария | IT | Италия | NO | Норвегия |
| BJ | Бенин | JP | Япония | RO | Румыния |
| BR | Бразилия | KP | Корейская Народно-Демократическая Республика | SD | Судан |
| CF | Центральноафриканская Республика | KR | Корейская Республика | SE | Швеция |
| CG | Конго | LI | Лихтенштейн | SN | Сенегал |
| CH | Швейцария | LK | Шри Ланка | SU | Советский Союз |
| CM | Камерун | LU | Люксембург | TD | Чад |
| DE | Федеративная Республика Германии | MC | Монако | TG | Того |
| DK | Дания | MG | Мадагаскар | US | Соединенные Штаты Америки |
| FI | Финляндия | | | | |

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

НА ОСНОВЕ ХРОМА

Область техники

Настоящее изобретение относится к гальванотехнике
5 и более точно - к способам получения композиционных покрытий на основе хрома.

Покрyтия на основе хрома широко используют в различных областях техники, например, для увеличения долговечности и надежности пресс-форм, фильер, гильз цилиндров и компрессионных колец двигателей внутреннего сгорания, других узлов, работающих в условиях больших нагрузок при трении, абразивном износе и кавитации.

Композиционные покрытия представляют собой металлическую матрицу, в данном случае, из хрома, содержащую дисперсную фазу, в частности, сверхтвердые частицы.
15 Такие покрытия обладают повышенными физико-механическими характеристиками и износостойкостью. Наиболее широкое распространение получили покрытия, в которых эти характеристики определяет в основном дисперсная фаза, а металл только связывает дисперсные частицы между собой и поверхностью изделия.

Предшествующий уровень техники

Известно /Е.М.Соколовская, Физико-химия композиционных материалов, изд. МГУ, 1976, с.230/, что физико-механические свойства и износостойкость композиционных покрытий достигают максимальных значений при содержании дисперсной фазы 5-10 об.% и при уменьшении размеров частиц этой фазы до 0,5-0,01 мкм. Принято считать, что дальнейшее уменьшение размеров частиц ведет к
25 уменьшению их содержания в покрытии, как следствие, к ухудшению качества покрытий. В связи с этим, не существует рекомендаций по применению в композиционных покрытиях дисперсной фазы с размером частиц менее 0,01 мкм.

35 Как правило, композиционные покрытия с диспергированными в них частицами получают методом осаждения из электролитов, содержащих соль осаждаемого металла и дисперсную фазу. Состав электролита и свойства дисперс-

- 2 -

ной фазы, в том числе размер, природа, устойчивость частиц к седиментации и коагуляции, определяют качество получаемого покрытия.

- 5 Необходимым требованием, предъявляемым к дисперсным частицам, является также их химическая стойкость в применяемых электролитах. Наиболее приемлемыми для сильноагрессивных (сильнокислых) электролитов хромирования являются алмазные частицы.
- 10 Существует ряд способов получения композиционных покрытий на основе хрома. Так, известен способ получения такого покрытия, который состоит в том, что в электролит, содержащий растворенную соль хрома, вводят дисперсную двуокись кремния с размером частиц 0,01-0,1 мкм
- 15 (Сайфуллин Р.С. "Комбинированные электрохимические покрытия и материалы", 1971, Химия (Москва), с.101). Затем в электролит, разогретый до рабочей температуры, вводят аноды и деталь, подключают ток необходимой плотности. Катодом служит обрабатываемая деталь. В результате получают покрытие из хрома, которое в своем составе
- 20 содержит частицы двуокси кремния. Покрытие обладает повышенной износостойкостью, коррозионной стойкостью и прочностью сцепления с поверхностью детали. Однако покрытие склонно к быстрому разрушению при колебаниях температуры, например, при прессовании или вытяжке метал-
- 25 лов.

- Известен способ осаждения алмазных порошков с металлами, в частности с никелем (Е.Л.Прудников. "Инструмент с алмазногальваническим покрытием", 1985, Машино-
- 30 строение (Москва), с.91). Данные покрытия используются только как абразивные, и их невозможно использовать как антифрикционные и износостойкие без специальной обработки, заключающейся в затуплении острых кромок алмазных частиц для создания плоских площадок на рабочей поверхности покрытия, что трудоемко и требует применения
- 35 алмазного обрабатывающего инструмента, то есть требует дополнительных технологических операций.

 Известен еще один способ (GB, В, 1391001) получение

- 3 -

ния композиционных покрытий на основе металлов, в частности хрома. По этому способу покрытия получают путем осаждения из электролита следующего состава:

5 CrO_3 250 г/л
 H_2SO_4 1,25-2,5 г/л

при катодной плотности тока 6,4-10,7 а/дм². В качестве дисперсной фазы используют природные или синтетические алмазы с размерами частиц 0,01-30,0 мкм в количестве 10-30 г/л электролита. Дисперсные частицы алмаза, используемые в этом способе, имеют острые кромки и поэтому являются абразивными. Для получения покрытия с антифрикционными свойствами при осуществлении этого способа необходимо ориентировать частицы алмаза в по-
10 крытии острыми кромками внутрь, а ровными поверхностями наружу, что усложняет технологию процесса. Кроме этого, для обеспечения седиментационной устойчивости суспензии алмазов в электролите, алмазные частицы предварительно обрабатывают последовательно в соляной кислоте, едком натре, смеси серной кислоты и кумарина, по-
20 верхностно-активном веществе анионного типа, затем подвергают сушке и вводят в концентрированный раствор соли металла или кислоты для длительного хранения или сразу в электролит для использования, что также услож-
25 няет технологию процесса. Кроме того, при осуществлении этого способа имеет место малая катодная плотность тока, что понижает производительность процесса.

Раскрытие изобретения

В основу данного изобретения положена задача со-
30 здать такой способ получения композиционного покрытия на основе хрома, который позволил бы получать покрытия с повышенной твердостью, износостойкостью, высокими антифрикционными свойствами при малом расходе алмазов по простой технологии.

35 Эта задача решается тем, что предлагается такой способ получения композиционных покрытий на основе хрома путем электрохимического осаждения из электролита, хромирования, содержащего взвесь частиц алмаза, в кото-

- 4 -

ром, согласно изобретению, в качестве частиц алмаза используют коллоидные кластерные частицы с размерами частиц 0,001-0,01 мкм в количестве 5-40 г/л.

5 Лучший вариант осуществления изобретения

В качестве электролитов хромирования используют электролиты твердого хромирования или саморегулирующиеся (буферные).

10 Примененные по данному способу кластерные алмазы представляют собой частицы по форме близкие к сферическим или овальным, не имеющие острых кромок (неабразивные). Такие алмазы образуют седиментационно и коагуляционно устойчивые системы в электролитах как при рабочей концентрации компонентов, так и при повышенной (в
15 концентратах электролитов).

Как упоминалось выше, считалось, что уменьшение размеров частиц дисперсной фазы ниже 0,01 мкм приводит к ухудшению свойств покрытий.

Однако при применении кластерных алмазов с размерами частиц менее 0,01 мкм имеет место значительное повышение твердости, прочности сцепления с деталью, износостойкости получаемого покрытия. Это связано с тем, что кластерные алмазы выбранного размера обладают малой инерционностью, вследствие чего массоперенос дисперсной
20 фазы из электролита на покрываемую поверхность происходит в наиболее благоприятных условиях, что позволяет осаждать покрытия при высоких плотностях тока. Установлено, что при электролитическом осаждении хрома (а также при химическом и электрохимическом осаждении других
25 металлов, например, меди, никеля, серебра) кластерные алмазы благодаря их высокой физико-химической активности являются центрами кристаллизации (зародыши), от которых начинается кристаллизация металла. Вследствие большого количества частиц, участвующих в процессе,
30 кристаллизация носит массовый многозародышевый характер. Образующееся покрытие имеет малые размеры структурных фрагментов с отсутствием дальнего порядка в кристаллической структуре. Размер кристаллитов хрома
35

- 5 -

близок к размерам частиц алмаза, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Кроме того, совокупность практически безынерционного массопереноса частиц дисперсной фазы и массовой кристаллизации хрома обеспечивает равномерное осаждение покрытия на эквипотенциальных поверхностях.

Малый размер кристаллитов хрома (высокая степень дробления структуры) обеспечивает существенное повышение (1,5-2,5 раза) микротвердости покрытий, повышение в 2,5-3,0 раза износостойкости покрытий по сравнению с покрытиями, содержащими в качестве дисперсной фазы алмазы с размерами частиц 0,01-0,5 мкм.

Кроме этого, экспериментально установлено, что введение кластерных алмазов в электролиты хромирования снижает энергетический барьер восстановления $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, что позволяет исключить операцию начальной "проработки" электролита в течение 4-6 часов на любых катодах для образования в электролите ионов Cr^{3+} .

Таким образом, использование кластерных алмазов для получения электрохимических композиционных покрытий на основе хрома приводит к изменению механизма образования покрытия и существенному улучшению его свойств, а именно:

- кластерные алмазы образуют устойчивые дисперсии в электролитах хромирования;

- кластерные алмазы способствуют восстановлению Cr^{6+} до Cr^{3+} , что облегчает подготовку процесса и снижает затраты энергии на ведение процесса;

- малая масса (малая инерционность) алмазных кластеров обеспечивает эффективный массоперенос частиц алмаза к покрываемой поверхности, что позволяет работать при высоких плотностях тока;

- кластерные алмазы благодаря их высокой физико-химической активности обеспечивают массовую кристаллизацию хрома, в результате чего образуется сверхвысокодисперсная структура покрытия с повышенной микротвердостью, износостойкостью;

- 6 -

5 - малый размер кластеров алмаза и кристаллитов хрома обеспечивает точное копирование микрорельефа поверхности, что увеличивает общую поверхность сцепления и, как следствие, предельные величины нагрузок, приводящих к отрыву покрытия от металла основы;

- повышение качества покрытий достигается при малом содержании алмазов в покрытии 0,3-1,0 мас.%, что делает процесс экономичным;

10 - композиционные покрытия на основе хрома и кластерного алмаза имеют повышенную коррозионную стойкость;

15 - понижение энергетического порога восстановления хрома, массовая кристаллизация хрома на кластерных алмазах, эффективный массоперенос алмазов к покрываемой поверхности изделия обеспечивают равномерное осаждение покрытия на эквипотенциальных поверхностях.

Содержание кластерных алмазов в электролитах хромирования составляет 5-40 г/л. Повышение содержания кластерных алмазов выше 40 г/л приводит к сильному загущению и структурированию электролитов, что затрудняет газовыделение, конвекцию электролита и протекание тока. При уменьшении содержания кластерных алмазов в электролите ниже 5 г/л значительно снижается качество покрытия. Содержание кластерных алмазов в электролите определяют в соответствии с размерами и формой обрабатываемых изделий. Так, для изделий малых размеров с острыми режущими кромками более эффективны электролиты с содержанием кластерных алмазов 15-40 г/л. К таким изделиям относят, например, тонкий лезвийный инструмент, зубные боры, микрохирургический инструмент. Высокая концентрация кластерных алмазов в электролите обеспечивает снижение напряженности электрических полей на острых кромках изделий и уменьшает вероятность образования дендритов. Электролиты с концентрацией кластерных алмазов 5-15 г/л позволяют эффективно упрочнять поверхности деталей большого размера: пуансоны, матрицы, штоки гидроцилиндров, цилиндры двигателей внутреннего сгорания, направляющие, шестерни редукторов и коробок пе-

- 7 -

ремены передач, другие детали машин и механизмов. В этом случае вязкость электролита еще не высока и процесс эффективен при естественной тепловой конвекции в электролите.

Температуру электролита при осаждении покрытий на основе хрома и кластерного алмаза устанавливают в зависимости от назначения покрытия. Так, например, для узлов трения, подшипников, направляющих, гидроцилиндров, шестерен необходимы покрытия с низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью при пониженной твердости, устанавливают температуру электролита в диапазоне от 35 до 50°C. Для режущего инструмента, пуансонов и матриц, компрессионных колец и распределительных валов в двигателях внутреннего сгорания, то есть для тех случаев, когда покрытие работает в условиях больших нагрузок "давление + сдвиг", температуру электролита устанавливают от 50 до 70°C.

Катодную плотность тока в электролитах для нанесения покрытий на основе хрома и кластерных алмазов устанавливают в широких диапазонах в зависимости от требуемой структуры покрытия, например, слоистой или столбчатой, от требуемых оптических свойств покрытия (молочное или блестящее), а также от гидродинамических режимов процесса.

Например, при свободной конвекции в электролите, плотность тока устанавливают от 40 до 60 а/дм², а при принудительной подаче электролита в зону нанесения покрытия и при механической активации осаждаемого покрытия 200-600 а/дм².

Комплекс свойств покрытий, получаемых по предлагаемому способу, и простота процесса делают способ конкурентноспособным с известными методами нанесения покрытий, такими, как осаждение из газовой фазы и плазмы, ионное и детонационное напыление, наплавка, диффузное упрочнение поверхностей азотом, бором, углеродом и другими.

Покрытия на основе хрома и кластерных алмазов ис-

- 8 -

пользуют для упрочнения рабочих поверхностей изделий широкого ассортимента. Это режущий инструмент: метчики, зенкеры, фрезы, ножовочные полотна, напильники, надфили, зубные боры; прессовый инструмент для холодного прессования металлических порошков, матрицы и пуансоны для глубокой холодной вытяжки металлов; детали машин и механизмов, например цилиндры, поршневые кольца, валы механизмов газораспределения двигателей внутреннего сгорания, гидроцилиндры; медицинский инструмент, бритвенные лезвия, ножи, фильеры и другое.

В таблице I приведены сравнительные данные по увеличению срока службы изделий с покрытиями на основе хрома и кластерного алмаза и известными способами упрочнения рабочих поверхностей.

Таблица I

| Вид изделия | Известный способ упрочнения | Увеличение срока службы покрытия, получаемого по данному изобретению по сравнению с известными |
|--|-----------------------------|--|
| I | 2 | 3 |
| Прессовая оснастка для холодного прессования порошков металлов | карбонитрация | 15-90 раз |
| Матрицы и пуансоны для глубокой холодной вытяжки металлов | хромирование | 2,5-4,0 раза |
| Ножовочные полотна | закалка | 4,0-8,0 раз |
| Метчики | закалка | 4,0-5,0 раз |
| Метчики | нитрид титана | 1,3-1,5 раза |
| Сверла (по стеклопластику) | закалка | 10-30 раз |
| Зенкеры (по стеклопластику) | закалка | 50 раз |

- 9 -

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 |
|---|-------------------|--------------|
| Фрезы для операций на черепе | закалка | II раз |
| Боры стоматологические | хромирова- ние | 5-12 раз |
| Валы газораспределитель- ные двигателей внутренне- го сгорания | хромирова- ние | 2-2,5 раза |
| Цилиндры двигателей внут- реннего сгорания спортив- ных мотоциклов | хромирова- ние | 2-3 раза |
| Матрицы и пуансоны для вытяжки высокопрочных сталей из твердых спла- вов | | 0,9-1,0 раза |
| Напильники, надфили | закалка | 2,5-4,0 раза |

Способ получения композиционных покрытий на осно-
ве хрома и кластерных алмазов прост в технологическом
исполнении и осуществляется следующим образом.

- 5 В подготовленный известными методами электролит
хромирования вводят 4-6%-ый водный коллоид кластерного
алмаза. Содержание кластерного алмаза в электролите
составляет 5,0-40,0 г/л. Обработываемое изделие, которое
служит катодом, погружают в ванну с электролитом, пред-
варительно разогретым до заданной температуры. Аноды
I0 изготавливают из свинца или из сплава свинца с сурьмой.
Ванну изготавливают из материала, стойкого к действию
электролита, например из титана, стекла, керамики или
пластика. Перед началом работы электролит перемешивают
I5 механически или продувкой газом, например, сжатым воз-
духом. Дальнейшего принудительного перемешивания не
проводят. Устойчивость суспензии кластерных алмазов в
электролите обеспечивается их свойствами, а также за

- 10 -

счёт выделения на аноде и катоде газов и за счёт тепловой конвекции электролита.

Толщину наносимых покрытий устанавливают в зависимости от назначения изделия. Так, например, она может составлять 0,02-0,06 мкм для бритвенных лезвий, 0,5-5,0 мкм для режущего инструмента, 10,0-50,0 мкм для прессовой оснастки, 80,0-200,0 мкм для цилиндров двигателей внутреннего сгорания и более 200,0 мкм для восстанавливаемых деталей машин и механизмов.

Предпочтительным методом приготовления электролита является приготовление концентрата, который при разбавлении водой образует электролит рабочей концентрации. Концентрат позволяет упростить транспортировку и хранение электролитов с кластерным алмазом.

В период работы ванны с кластерными алмазами осуществляют анализ и необходимую корректировку ее состава. Для нанесения покрытий на детали сложных форм применяют аноды и экраны, изготовленные известными методами. Подготовку изделий к нанесению покрытий, а именно, механическую обработку, обезжиривание, травление, удаление окисных пленок также выполняют известными методами.

Для лучшего понимания настоящего изобретения приводятся конкретные примеры. Приведенные ниже составы электролитов не исключают возможность введения в них различных добавок, например, для уменьшения поверхностного натяжения электролита или уменьшения испарения. Следует учитывать, что такие добавки могут взаимодействовать с кластерными алмазами и вызывать образование фрактальных кластеров, коагуляцию и седиментацию алмазов, что снизит эффективность процесса и качество покрытия.

Пример I.

В дистиллированной воде растворяют последовательно 250,0 г/л хромового ангидрида, 2,5 г/л серной кислоты и вводят 6%-ный водный коллоид кластерного алмаза с размерами частиц алмаза 0,001-0,01 мкм. Количество кластерного алмаза в электролите составляет 5 г/л. По-

- II -

лученный электролит заливают в ванну, обогреваемую паром, горячей водой или электрическим нагревателем. Нагревают электролит до температуры 35°C . Завешивают в ванну аноды, обрабатываемое изделие служит катодом. При обработке изделий сложной формы используют специальные аноды и экраны.

Изделие предварительно тщательно очищают, обезжиривают в известных химических и/или/ электрохимических ваннах, промывают и подсоединяют к электрической шине катода.

Используют стандартные источники постоянного тока с регулируемым напряжением и током, с меняемой полярностью тока.

Изделия помещают в электролит, прогревают до температуры электролита, включают на 30 сек ток обратной полярности 30 а/дм^2 , затем дают ток прямой полярности в течение 15 сек с величиной 60 а/дм^2 , затем включают ток прямой полярности 30 а/дм^2 . Скорость осаждения покрытия составляет $1,0\text{--}1,1 \text{ мкм/мин}$.

Микротвердость покрытия, замеренная по методу вдавливания пирамидки из природного алмаза с углом при вершине $108,9$ градуса, составила 650 кг/мм^2 .

Примеры 2-5.

Покрyтия получают согласно примеру I. Количество кластерного алмаза в электролите составляет соответственно 10, 20, 30, 40 г/л. При этом средняя микротвердость полученных покрытий составляет соответственно 840, 1130, 1206, 1030 кг/мм^2 .

Примеры 6-8.

Покрyтия получают согласно примеру I. Количество кластерного алмаза в электролите устанавливают 15 г/л. Температуру электролита устанавливают соответственно $45, 55, 70^{\circ}\text{C}$. При этом средняя микротвердость полученных покрытий составляет соответственно 1020, 1410, 1280 кг/мм^2 .

Пример 9.

В дистиллированной воде растворяют 250 г/л хромо-

- 12 -

- 5 вого ангидрида, 0,5 г/л серной кислоты, вводят 6 г/л сернокислого бария, 20 г/л кремнефтористого калия и 4%-ный водный коллоид кластерного алмаза. Количество кластерного алмаза составляет 15 г/л.

10 Полученный электролит нагревают до температуры $55 \pm 2^\circ\text{C}$ и перемешивают в течение 15 минут известными способами для перехода в раствор части слаборастворимых компонентов, а именно, кремнефторида калия и сульфата бария. Все последующие операции выполняются согласно

- 15 Примеры 10-14.

Покрyтия получают согласно примеру 9.

Содержание кластерных алмазов в электролите устанавливают соответственно 2, 4, 10, 20, 40 г/л. Свойства покрyтия приведены в таблице 2.

- 20 Испытания износостойкости покрyтий выполнены на машине трения по схеме "колодка-ролик" при капельной подаче низковязкого масла.

Поверхность трения составляет 1 см^2 , нагрузка на поверхность трения - 100 кгс.

- 25 Время испытания составляет 100 часов, скорость скольжения в контакте - 0,8 м/сек. Колодка и ролик изготовлены из стали с содержанием хрома 4% массовых. Покрyтия наносят на колодку. Ролик является контртелом.

- 30 Использование кластерных алмазов согласно указанным выше примерам приводит к уменьшению абразивного износа контртела, снижению коэффициента трения, температуры в зоне трения.

Пример 15.

- 35 В дистиллированной воде растворяют 225 г/л хромового ангидрида, вводят 6 г/л сернокислого стронция, 20 г/л кремнефтористого калия и кластерные алмазы, согласно примеру 9. Параметры процесса устанавливают также в соответствии с примером 9. Указанный электролит

- 13 -

Таблица 2

Сравнительные свойства покрытий

| Покрытие | Содержание алмаза в электролите, г/л | Износостойкость | | Коэффициент трения | Микротвердость, кг/мм ² | Температура в зоне трения, °C |
|------------------------------|--------------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| | | Износ покрывной, мкм | Износ контртела, мкм | | | |
| Хром без дисперсной фазы | - | 20,2 | 27,0 | 0,15 | 610 | 185 |
| Хром с алмазом 0,01-0,50 мкм | 15 | 5,6 | 47,0 | 0,24 | 790 | 170 |
| Хром с клас-терными алмазами | 2 (при-мер 10) | 8,9 | 29,0 | 0,14 | 710 | 165 |
| | 4 (при-мер 11) | 4,8 | 26,5 | 0,10 | 920 | 165 |
| | 10 (при-мер 12) | 2,9 | 25,4 | 0,09 | 1480 | 160 |
| | 15 (при-мер 9) | 2,0 | 24,0 | 0,09 | 2100 | 155 |
| | 20 (при-мер 13) | 5,3 | 30,4 | 0,13 | 1900 | 175 |
| | 40 (при-мер 14) | 7,7 | 27,2 | 0,14 | 1630 | 180 |

- 14 -

- обладает меньшим растравливающим действием в сравнении с электролитами по примерам I и 9. Его используют преимущественно для изделий из алюминия и его сплавов, а также для изделий малых размеров, изделий с острыми кромками, например лезвий, игл, тонких сверл, зубных боров. Микротвердость и износостойкость покрытий эквивалентны получаемым по примеру 9.

Промышленная применимость

- Предлагаемый способ получения композиционных покрытий на основе хрома может применяться в различных областях техники, в частности, машиностроении, для повышения срока службы и надежности режущего инструмента, прессовой оснастки, матриц для вытяжки металлов, деталей машин и механизмов.

- 15 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ получения композиционных покрытий на основе хрома путем электрохимического осаждения из электролита хромирования, содержащего взвесь частиц алмаза, характеризующийся тем, что в качестве частиц алмаза используют коллоидные кластерные частицы размером 0,001-0,01 мкм в количестве 5-40 г/л.
- 5

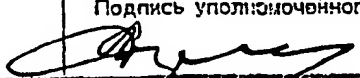
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU 88/00230

| | | |
|--|--|---|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) * | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | | |
| IPC ⁴ C25D 15/00 | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched ⁷ | | |
| Classification System | Classification Symbols | |
| IPC ⁴ | C25D 15/00, 15/02 | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched * | | |
| | | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹ | | |
| Category ⁹ | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
| Y | R.S. Saifullin "Neorganicheskie kompozitsionnye materialy" 1983, Khimia (Moscow) see pages 19, 20, 176, 214 | 1 |
| Y | GB, B, 1391001 (ERNST WINTER & SOHN) 16 April 1975 (16.04.75) see example 4 (cited in the description) | 1 |
| A | GB, B, 1534448 (RICHARD KEITH WIAND) 6 December 1978 (06.12.78) see claims 1, 7 | 1 |
| A | US, A, 4369098 (BARRISTO, LTD.) 18 January 1983 (18.01.83) see the abstract, claim 1 | 1 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search | | Date of Mailing of this International Search Report |
| 30 March 1989 (30.03.89) | | 5 May 1989 (05.05.89) |
| International Searching Authority | | Signature of Authorized Officer |
| ISA/SU | | |

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка № PCT/SU 88/00230

| | | |
|---|---|--|
| I. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТА ИЗОБРЕТЕНИЙ (если применяются несколько классификационных индексов, укажите все) ⁶ | | |
| В соответствии с Международной классификацией изобретений (МКИ) или как в соответствии с национальной классификацией, так и с МКИ МКИ⁴ - C 25 D 15/00 | | |
| II. ОБЛАСТИ ПОИСКА | | |
| Минимум документации, охваченной поиском ⁷ | | |
| Система классификации | Классификационные рубрики | |
| МКИ ⁴ | C 25 D 15/00, 15/02 | |
| Документация, охваченная поиском и не входившая в минимум документации, в той мере, насколько она входит в область поиска ⁸ | | |
| III. ДОКУМЕНТЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПРЕДМЕТУ ПОИСКА⁹ | | |
| Категория* | Ссылка на документ ¹⁰ , с указанием, где необходимо, частей, относящихся к предмету поиска ¹² | Относится к пункту формулы № ¹³ |
| Y | Р.С. САЙДУЛЛИН "Неорганические композиционные материалы", 1983, Химия, (Москва), смотри с.19, 20, 176, 214 | I |
| Y | GB, B, 1391001 (ERNST WINTER & SOHN), 16 апреля 1975 (16.04.75), смотри пример 4 (указано в описании) | I |
| A | GB, B, 1534448 (RICHARD KEITH WILAND), 6 декабря 1978 (06.12.78), смотри п.1, 7 формулы | I |
| A | US, A, 4369098 (BARRISTO, LTD.), 18 января 1983 (18.01.83), смотри реферат, п. 1 формулы | I |
| * Особые категории ссылочных документов ¹⁴ : | | |
| .A* документ, определяющий общий уровень техники, который не имеет наиболее близкого отношения к предмету поиска. .E* более ранний патентный документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее. .L* документ, подтверждающий заявление притязания на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано). .O* документ, относящийся к устному раскрытию, применению, выставке и т. д. .P* документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашивания первоначального приоритета. .T* более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или даты приоритета и не порочащий заявку, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение. .X* документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной и изобретательским уровнем. .Y* документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; документ в сочетании с одним или несколькими подобными документами порочит изобретательский уровень заявленного изобретения, такое сочетание должно быть очевидно для лица, обладающего познаниями в данной области техники. .Z* документ, являющийся членом одного и того же патентного семейства. | | |
| IV. УДОСТОВЕРЕНИЕ ОТЧЕТА | | |
| Дата действительного завершения международного поиска | Дата отправки настоящего отчета о международном поиске | |
| 30 марта 1989 (30.03.89) | 5 мая 1989 (05.05.89) | |
| Международный поисковый орган | Подпись уполномоченного лица | |
| ISA/SU |  А.Корчагин | |

nehmen ab.

Beispiel 15

- 5 In destilliertem Wasser werden gemäss Beispiel 9 225 g/l Chromanhydrid gelöst, 6 g/l Strontiumsulfat, 20 g/l Kaliumfluorosilikat und Clusterdiamanten werden eingeführt. Die Prozessdaten werden ebenfalls gemäss Beispiel 9 eingestellt. Der genannte Elektrolyt hat eine geringere Ätzwirkung im Vergleich zu den Elektrolyten gemäss den Beispielen 1 und 9. Er wird vorzugsweise für Werkstücke aus Aluminium und seinen Legierungen sowie für Werkstücke kleiner Abmessungen, für Werkstücke mit scharfen Kanten, wie
10 Klingen, Nadeln, Kleinbohrer, Zahnbohrer verwendet. Die Mikrohärtigkeit und Verschleissfestigkeit der Überzüge sind äquivalent mit denen gemäss Beispiel 9.

Tabelle 2

| Vergleichswerte der Überzüge | | | | | | |
|--|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Überzug | Diamantengehalt im Elektrolyt, g/l | Verschleissfestigkeit | | Reibzahl | Mikrohärtigkeit, kp/mm ² | Temperatur in der Reibungszone, °C |
| | | Verschl. des Überzugs, µm | Verschl. des Gegenkörpers, µm | | | |
| Chrom ohne Dispersionsphase | - | 20,2 | 27,0 | 0,15 | 610 | 185 |
| Chrom mit Diamanten 0,01 bis 0,50 µm (GB-PS 1 391 001) | 15 | 5,6 | 47,0 | 0,24 | 790 | 170 |
| Chrom mit den Clusterdiamanten | 2 (Vergleichsbeispiel 10) | 8,9 | 29,0 | 0,14 | 710 | 165 |
| | 4 (Vergleichsbeispiel 11) | 4,8 | 26,5 | 0,10 | 920 | 165 |
| | 10 (Beispiel 12) | 2,9 | 25,4 | 0,09 | 1480 | 160 |
| | 15 (Beispiel 9) | 2,0 | 24,0 | 0,09 | 2100 | 155 |
| | 20 (Beispiel 13) | 5,3 | 30,4 | 0,13 | 1900 | 175 |
| | 40 (Beispiel 14) | 7,7 | 27,2 | 0,14 | 1630 | 180 |

- Das erfindungsgemässe Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsüberzügen auf Chrombasis kann auf verschiedenen Gebieten der Technik beispielsweise und insbesondere im Maschinenbau zur Erhöhung der Standzeit und Zuverlässigkeit von Schneidwerkzeug, Pressenausrüstung, Ziehmatrizen für Metall, Teilen von Maschinen und Mechanismen Anwendung finden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsüberzügen auf Chrombasis durch die elektrochemische Abscheidung aus einem Verchromungselektrolyt, der eine Diamantteilchentrübe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß als Diamantteilchen kolloidale Clusterteilchen mit einer Grösse von 0,001 bis unter 0,01 µm in einer Menge von 5 bis 40 g/l bezogen auf den Verchromungselektrolyt verwendet werden.

Claims

1. A method for producing chromium-based composite coatings by means of electrochemical deposition from a chromium-plating electrolyte containing a pulp of diamond particles, characterised in that colloidal cluster particles, of a size from 0.001 to less than 0.01 µm, are used as diamond particles, in a

quantity of 5 to 40 g/l in relation to the chromium-plating electrolyte.

Revendications

- 5 1. Procédé de production de revêtements composites à base de chrome par le dépôt électrochimique à partir d'un électrolyte de chromage, qui contient des particules de diamant, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que particules de diamant, des particules colloïdales en agrégats ayant une grandeur de 0,001 jusqu'à moins de 0,01 μm , en une quantité de 5 à 40 g/l en se rapportant à l'électrolyte de chromage.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55